

动物鞣制皮革与毛皮的种类鉴定

王名宫^{1,2}

(1.厦门大学化学与化工学院, 福建 厦门 361005; 2.晋江市质量计量检测所, 福建 晋江 362200)

摘 要 阐述了动物鞣制皮革和毛皮种类鉴定的方法, 包括了传统感官方法、红外光谱法和分子生物学方法, 并分析了各种方法的优点及存在的问题。

关键词 皮革; 毛皮; 种类鉴定

中图分类号: TS 57

文献标识码: A

文章编号: 1671-1602(2012)12-0024-03

Identification of Tanned Leather and Fur

WANG Ming-gong^{1,2}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2.Jinjiang Quality and Metrological Testing Institute, Jinjiang 362200, China)

Abstract: The identification methods of tanned leather and fur are presented in this paper including traditional sensory analysis, FT-IR method and molecular biology methods. Meanwhile, the advantages of various methods and existing problems are analysed.

Key words: leather; fur; identification

引言

皮革与毛皮因其种类不同, 市场价值也相差巨大, 市场上此类动物制品也因此存在以假充真、以次充好的现象。国家和行业相关产品标准中明确要求应明示产品及其材料的真实属性, 但是鞣制皮革与毛皮的种类鉴定尚无国家或行业标准方法可以依据。当前存在的假冒伪劣不法现象主要有: 以人造皮革或毛皮冒充天然皮革或毛皮; 以质次的动物皮革冒充质优的动物皮革 (如用剖层皮革冒充头层皮

革); 以价值低的动物皮革或毛皮冒充价值高的动物皮革或毛皮 (指不同动物间)。

鉴别人造皮革或天然皮革相对来说比较容易, 主要方法有: 1、感官法, 包括了外观、手感、气味、滴水观察等方法; 2、化学法, 有燃烧法、氢氧化钠法、红外光谱法^[1]。这些方法足以对皮革与毛皮是属于人造皮革与毛皮或者是再生皮革与毛皮或者是天然皮革与毛皮进行准确地鉴别。而对剖层皮革冒充头层皮革这种违法行为的鉴别手段, 主要依靠外观观察, 必要时借助显微镜对皮革的纵切面进行观察。另外头层皮一般保持动物天然纹理, 不进行覆膜加工, 而剖层革一般还进行表面覆膜, 对此红外光谱鉴别法也可起到鉴别作用^[2]。

对用不同动物间价值低的动物皮革或毛皮冒充价值高的动物皮革或毛皮这一违法现象的皮革种类鉴别方法是目前各质检技术机构面临的难点。本文将对这一产品种类鉴别方法深入进行论述, 主要可以归结为感官经验法、红外光谱法、分子生物学。

1 感官经验法

这是传统动物皮革与毛皮的种类鉴别方法, 主要由有经验的技术人员通过手摸、眼看或借助放大设备对皮革或毛皮外观进行观测, 包括观察其毛孔形态和排列、粒面、纹理、手感等进行种类鉴别。目前市场上动物皮革鉴定报告仍以此为主。这种方法主要问题是, 可鉴别动物皮革与毛皮

收稿日期: 2012-04-15

种类很有限,技术人员因其经验差别对判定的准确程度也有很大差别。另外,现代先进的加工技术已经可以加工出不同动物的毛孔排列和表面纹理,这也让这一传统鉴别方法显得力不从心。

2 红外光谱鉴别法

应用红外光谱法进行皮革种类鉴定的尝试有不少人做过研究。张红雨等用 ATR-FTIR 快速鉴定法对纯牛皮革和纯羊皮革的红外光谱进行了比较,得出二者在指纹区所出峰的峰位基本相同,但峰强不同。纯牛皮革在 1032 cm^{-1} 处峰很强,在 1017 cm^{-1} 峰有微小拐弯;纯羊皮革在 1019 cm^{-1} 处峰很强,在 1030 cm^{-1} 处有微小拐弯^[3]。

胡宗智等利用 FT-IR-OMNI 采样器对猪革、牛革、山羊革、马革等红外光谱进行了分析,得出几种天然革的肉面具有相似的红外特征,只不过特征峰强度略有差别,并初步从蛋白质-a 氨基酸构成的差异对这种现象做出解释,但还不能给出很具说服力的证据。不过,人造革、再生革与天然皮革的红外光谱区别从他们的工作中已得到了明显的区分,可以总结其光谱差别为:天然革肉面在 3320 cm^{-1} 有中等强度宽峰(-NH 伸缩振动),在 2925 cm^{-1} 附近出现弱峰并在 2850 cm^{-1} 附近出现拐弯(-CH₂ 不对称伸缩振动和对称伸缩振动),在 1655 cm^{-1} 和 1550 cm^{-1} 附近出现特强峰和强峰(酰胺谱带: C=O 伸缩振动和谱带: CN 伸缩振动 + -NH 剪式振动);再生革背面在 1450 cm^{-1} 以上区域基本保持天然革的

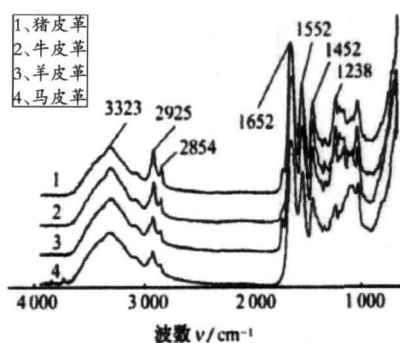


图 1 四种天然皮革的红外光谱图^[5]

部分特征峰,在 1098 cm^{-1} 处出现宽强峰,在 2361 cm^{-1} 和 821 cm^{-1} 处有新的弱峰出现(加入的添加剂和粘合剂所致);人造革和合成革背面为纺织品或无纺布,多不具备上述蛋白质的红外光谱特征^[4]。

之后,赵小蓉等还以猪、牛、羊、马四种动物皮革光谱(图 1)的 $A_{2925\text{ cm}}/A_{2854\text{ cm}}$ (-CH₂- 不对称伸缩振动 / 对称振动伸缩振动)为横坐标,以 $A_{1652\text{ cm}}/A_{1552\text{ cm}}$ (酰胺吸收峰谱带 / 谱带)为纵坐标,考察了不同皮革光谱信息的二维分布,具有一定的特异性^[5]。但是不同皮革间的光谱信息二维分布也有一定的交叉分布情况(图 2)这时种类的判定将无所适从,而且,如果考察更多种类的动物皮革时可能有更多的交叉情况出现。同时也仍未从根本上给出红外光谱鉴别动物间皮革种类的依据来,即某种动物革在蛋白组成上差别如何,所以某个红外光谱峰特征如何。就如陈宗良等所述,红外光谱法是真假皮革鉴别的“利器”,但对真皮间种类的鉴别,还只能作为参考^[1]。可见,红外光谱法欲成为真皮种类鉴定的科学方法还有很多工作要做,或许先从研究不同动物间蛋白组成的差异,反之推解出其

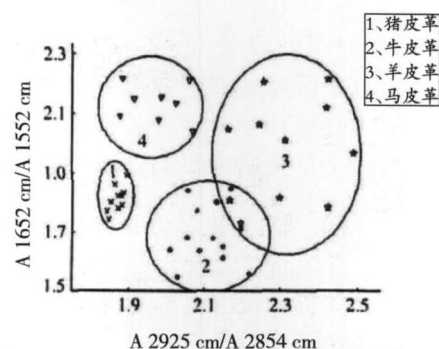


图 2 四种天然皮革的识别分析结果^[5]

红外光谱的特征进行皮革种类判定是一个正确的方向。

3 分子生物技术鉴别法

分子生物技术鉴别法立足于高度种属特异性的 DNA 信息,用适当的方法提取目标样品中的总 DNA,选择合适的引物对目标 DNA 片段进行 PCR 扩增,对扩增得到的产物用测序等分子生物技术进行种类鉴别。这一方法无疑是到目前为止原理最为充分,结论最具说服力的一种鉴别方法。而且,现代分子生物科学发展所形成庞大的生物基因数据库为这一鉴别方法提供了良好的物质基础,就像一座庞大的 DNA 信息比对标准中心,可以随时对物种鉴别作出判断。这一优势也是其他鉴别方法所难以比拟。

当前在动物种属鉴定中,线粒体 DNA(mtDNA)基因因为其分子结构简单、严格母系遗传、无重组、无共同序列、比核 DNA 容易检测、亲缘关系相关或相近的物种都可得到区分和鉴定,有关 mtDNA 研究工作得到了广泛开展^[6]。mtDNA 的 13 个蛋白质编码基因中 Cytb 基因是目前了解最清楚的基因,具有以下优点:进化过程中 Cytb 基因序列变异率相对较

高,种间差异较大;与 mtDNA 中其他基因相比进化速度适中,易用一些通用引物扩增和测序,结构功能至今研究最为清楚。Cytb 基因中较短的一个 DNA 片段就能包含从种下水平到属水平乃至纲水平的物种信息,被认为是解决分类问题最可信的分子标记之一,有可能成为 DNA 分类学的标准片段^[7]。因此,鞣制皮革与毛皮的分子生物鉴定方法用 Cytb 基因作为研究对象是一个不错的选择。贾学渊等曾采用不同的方法对鞣制的野猫皮和漠猫皮中提取 DNA,并设计了适用于野猫和漠猫 Cytb 基因的通用引物进行 PCR 扩增,对得到的目标 DNA 进行测序,结果与 Genbank 中已知这两种动物的 Cytb 基因序列进行比较,其同源性得到了证实^[8]。饶刚等也从馆藏陈旧小熊猫皮张标本中,使用改进的方法,提取到了相对分子质量 1 kb 以上的总 DNA,使用 Cytb 基因通用引物进行 PCR 扩增和序列测定,所得序列与 Genbank 中小熊猫序列进行比较,结果也得到了证实^[9]。除了 Cytb 基因,12S rRNA 基因、D-loop 控制区等也可用于物种鉴别。杨光等用 mtDNA 控制区和 cytb 基因序列鉴定一头小布氏鲸标本^[10]。史燕等也运用其改进的方法从鞣制扬子鳄皮革中成功提取了总 DNA,并利用 12S rRNA 通用引物、扬子鳄鉴别引物进行 PCR 扩增后测序,结果也得到了验证^[11]。这些工作均证实了分子生物技术鉴别皮革与毛皮方法的可行性。

然而,分子生物技术鉴别皮革与毛皮也同样面临着一些困难。首先是 DNA 提取不易,由于

鞣制过程,酸碱破坏皮肤组织中的细胞,水溶性的 DNA 大量随生产废液流失;鞣剂使 DNA 间, DNA 和蛋白质间形成共价交联键,使 DNA 分离带来巨大的困难。其次是 PCR 扩增等分子生物反应困难。鞣制过程中 pH 值严重偏离中性,使 DNA 降解;鞣制中大量的水溶性重金属盐类,对酶类具有强烈的抑制作用,使后续分子生物学反应难以进行^[8]。第三,多数检测机构不具备进行测序判定的条件,需外包专业机构进行检测鉴定的成本也比较高。因此,在克服上述困难完善测序鉴别方法的同时,寻找除测序以外的可行的分子生物鉴定方法对推广应用也很具好处,如位点特异性鉴别 PCR、高效液相测定 G+C% 比例等都在皮革与毛皮种类鉴定方面有潜在的应用价值,可以进一步深入探索^[12,13]。

在市场各方强烈需求的推动下,相信科学统一的皮革与毛皮种类鉴定方法将很快形成并得到推广应用。

参考文献:

- [1]陈宗良,孙世或,黄晓刚.皮革鉴定的方法与展望[J].皮革科学与工程,2010,20(3):39-44.
- [2]顾乐华.皮革的化学鉴定方法[J].印染助剂,2008,25(1):45-48.
- [3]张红雨,徐琳,王乃岩.皮革产品的 A-TR-FTIR 快速鉴定[J].光谱实验室,2004,21(6):1189-1191.
- [4]胡宗智,赵小蓉,顾彦,等.FTIR-OMNI 采样器在皮革产品鉴别中的应用研究[J].中国皮革,2007,36(7):21-24.
- [5]赵小蓉,胡宗智,顾彦.傅里叶变换红外光谱法识别分析四种天然皮革材质[J].理化检验-化学分册,2008,44(6):543-547.
- [6]牛屹东,李明,魏辅文,等.线粒体 DNA 用作分子标记的可靠性和研究前景[J].遗传,2001,23(6):593-598.
- [7]辛翠娜,彭建军,王莹,等.Cytb 分子标记技术在物种鉴定中的应用[J].野生动物杂志,2009,30(4):217-221.
- [8]贾学渊,白素英,徐艳春,等.鞣制皮张 DNA 的提取[J].东北林业大学学报,2007,35(11):66-69.
- [9]饶刚,李明,牛屹东,等.陈旧皮张中 DNA 提取的新方法[J].动物学杂志,2001,36(4):53-57.
- [10]杨光,刘海,周开亚,等.用 mtDNA 序列鉴定一头小布氏鲸标本[J].动物学杂志,2002,37(4):35-38.
- [11]史燕,吴孝兵,晏鹏,等.扬子鳄鞣制皮革和鳞片的 DNA 提取方法[J].动物学报,2004,50(2):297-301.
- [12]王义权,周开亚,徐珞珊,等.中药材分子标记鉴别新方法——PCR 鉴别法[J].南京大学学报(自然科学版),1997,33:136-138.
- [13]王超云,胡凤祖,师治贤.反相高效液相色谱法测定大鼠肝组织中 DNA 的碱基含量[J].色谱,2002,20(4):348-349.

第一作者简介



王名宫(1974.9-),男,汉族,福建省晋江市人。厦门大学化学化工学院化学工程专业 2009 级在职在读工程硕士,研究方向:分子生物法和化学法鉴别皮革等动物制品种类。(导师:李清彪)。工作单位:晋江市质量计量检测所(又名:福建省鞋业产品质量监督检验中心),职务:质量工程师、检验室主任。主要从事鞋塑材料检验工作。